

? S PN=JP 61183224
S2 1 PN=JP 61183224
? T S2/7

2/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004752034

WPI Acc No: 1986-255375/ 198639

**Antibacterial dispersion and/or antibacterial hair treatment - contg.
micronised mercapto-pyridine-n-oxide polybasic metal salt (meth)acrylic
acid-styrene sulphonic acid copolymer protective colloid etc**

Patent Assignee: KAO CORP (KAOS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 61183224 | A | 19860815 | JP 8523009 | A | 19850208 | 198639 B |
| JP 93050487 | B | 19930729 | JP 8523009 | A | 19850208 | 199333 |

Priority Applications (No Type Date): JP 8523009 A 19850208

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-------------|------|-----|----|-------------|-----------------------------|
| JP 61183224 | A | | 8 | | |
| JP 93050487 | B | | 7 | A61K-031/44 | Based on patent JP 61183224 |

Abstract (Basic): JP 61183224 A

An antibacterial dispersion or an antibacterial hair treatment contains: (A) micronised 2-mercaptopyridine -N-oxide polybasic metal salt having 50% or more of fine particles with particle size of 0.2 micron or less; (B) (meta)acrylic acid/styrene sulphonic acid copolymer; (C) one or more of protective colloid forming agent of water soluble nonionic cellulose ether, polyoxyalkylene hardened castor oil and (meth)acrylic acid, ester/(meth)acrylic acid copolymer or their salt; and (D) water and alcohol.

The (meta)acrylic acid/styrene sulphonic acid copolymer is of formula (I) (where R1 = H or CH3; M1 and M2 = against ion; x/y = 1/10-10/1; and x and y = a number with an ave. mol. wt. of 10,000-1,000,000). The amt. of (A) is 0.0015-60wt.% of the total amt. The amt. of (B) and (C) is respectively 1/1000-1/5 and 1/1000 or more.

USE/ADVANTAGE - An anti-dandruff hair treatment contains 2-mercaptopyridine- N-oxide polybasic metal salt (Mept). (8pp
Dwg.No.0/0)

Derwent Class: A96; B03; D21; E12

International Patent Class (Main): A61K-031/44

International Patent Class (Additional): A61K-007/07; A61K-007/075;

A61K-007/08; A61K-009/107; C07D-213/87

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-183224

⑪ Int. Cl.⁴A 61 K 31/44
7/075
C 07 D 213/89

識別記号

ADZ

庁内整理番号

7252-4C
7417-4C
7138-4C

⑬ 公開 昭和61年(1986)8月15日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 抗菌剤分散液および抗菌性毛髪処理剤

⑮ 特 願 昭60-23009

⑯ 出 願 昭60(1985)2月8日

⑰ 発 明 者 川 瀬 次 朗 船橋市山手2丁目9番

⑱ 発 明 者 篠 部 美 生 習志野市秋津3-3-13-2

⑲ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

⑳ 代 理 人 弁理士 有賀 三幸 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

抗菌剤分散液および抗菌性毛髪処理剤

2. 特許請求の範囲

1. (A) 粒径0.2 μ以下の粒子が50重量%以上である微粒子化2-メルカプトピリジン-N-オキシド・多価金属塩、

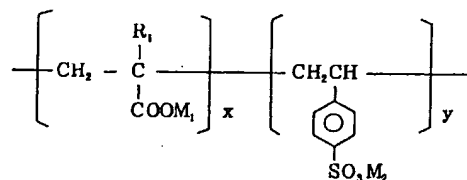
(B) (メタ)アクリル酸/スチレンスルホン酸共重合体塩、

(C) 水溶性非イオン性セルロースエーテル、ポリオキシアルキレン硬化ひまし油及び(メタ)アクリル酸エステル/(メタ)アクリル酸共重合体又はその塩より選ばれる保護コロイド形成物質の1種又は2種以上、並びに

(D) 水及びアルコール、

を含有することを特徴とする抗菌剤分散液。

2. (メタ)アクリル酸/スチレンスルホン酸共重合体塩が、次の一般式

(式中、R₁はH又はCH₃を、M₁及びM₂は対イオンを示し、x及びyはx/yが1/10~10/1で平均分子量が1万~100万になる数を示す)で表わされるものである特許請求の範囲第1項記載の抗菌剤分散液。

3. (A) 成分が全組成中の0.0015~60重量%で、(B)及び(C)成分がそれぞれ(A)成分の1/1000~1/5及び1/1000以上である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の抗菌剤分散液。

4. (A) 粒径0.2 μ以下の粒子が50重量%以上である微粒子化2-メルカプトピリジン-N-オキシド・多価金属塩、

(B) (メタ)アクリル酸/スチレンスルホン酸共重合体塩、

(C) 水溶性非イオン性セルロースエーテル、ポ

リオキシアルキレン硬化ひまし油及び(メタ)アクリル酸エステル/(メタ)アクリル酸共重合体又はその塩より選ばれた保護コロイド形成物質の1種又は2種以上、並びに

(D) 水及びアルコール、

を含有することを特徴とする抗菌性毛髪処理剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、特定の粒度分布を有する2-メルカプトビリジン-N-オキシド・多価金属塩(以下、「Mept」と略称する)の微粒子をアルコールを含有する系に安定に分散せしめた抗菌剤分散液並びに抗菌性毛髪処理剤に関する。

〔従来の技術〕

2-メルカプトビリジン-N-オキシドの多価金属塩は殺菌剤として有効であり、一般の殺菌剤としての利用はもとよりシャンプー、リンス等に配合する抗フケ剤として広範に利用されている。このMeptの多価金属としては、マグネシウム、

(3)

があつた。

また、最近、Meptを組成物中で安定に保持する技術として、ヒドロキシアルキルセルローズと併用する方法(特開昭57-80499号)、両性化高分子化合物と併用する方法(特開昭54-41909号)、ヒドロキシプロピルセルローズ(HPC)と併用する方法(特開昭53-97010号)及びポリアクリル酸/ポリアクリル酸エステルと併用する方法(特開昭52-74585号)等が報告されている。

しかし、これらの技術も依然として特殊なポリマーを使用するものであり、製品のコスト上昇、性能上の制約は解決されていないし、又全てシャンプー系のみでの応用技術であり、他の製品への応用の可能性は、全く明らかにされていなかった。本発明者は、先に従来のシャンプー、リンス等に配合されているMeptと比較して粒径が非常に小さいMept(以下、「微粒子^{sk}Mept」という)を製造することに成功した(特願昭58-122845号、同58-122846号、同59-82690号)。

(5)

バリウム、ストロンチウム、亜鉛、カドミウム、スズ、ジルコニウム等があるが、これらのうち亜鉛塩が広く使用されている。

しかし、これらのMeptは、例えばその亜鉛塩(以下「Zpt」と略称する)の水に対する溶解度が25℃で15ppmである如く、いずれも水に対して難溶性であり、これらをシャンプー、リンス等に配合しようとする場合、分散系の形で使用せざるを得ない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、例えばZptの比重は1.8であり分散媒との比重差が大きいため、経時的にZptの沈降・分離が生じやすく、安定な分散系を得るのが困難であつた。

従来、市場にMeptを含有するシャンプーやリンスが提供されていたが、Meptを組成物中に安定に配合するために、高粘度にしたり、特殊なポリマーや粘度賦物等の配合を余儀なくされていた。このため、製品の性能面で、例えばシャンプーの場合はその起泡性や洗髪後の感触が悪い等の欠点

(4)

そこで、本発明者はこの微粒子化Meptを用いて安定な抗菌剤懸濁液を得べく鋭意研究の結果、

- ① 微粒子化Mept懸濁液は塩類等の電解質の混入、凍結、加温等により微粒子化Meptが容易に凝集を生じること、
- ② それ自体が電解質である界面活性剤が配合されているシャンプー、リンス等の毛髪処理剤組成物中でも微粒子化Meptは凝集を起こし易いこと

等、微粒子化Meptの微粒子は溶液条件に対し敏感で凝集し易く本来の粒度分布を保ちにくい一面が明らかとなつた。

本発明者は、この問題点を解決せんと研究を行い、特定の高分子化合物を用いて微粒子化Meptを水に分散させれば、通常の保存条件下において極めて安定で、耐塩性に優れ、凍結物も融解するもとの状態に復元される分散液が得られることを見出した(特願昭59-179978号)。

しかし、上記高分子化合物を分散剤として用いて得られる分散液は、水の系では安定であるが、

(6)

アルコールを含む系においては分散媒の比重が低いため不安定で、凝集、沈降を起し、安定な分散液を得ることはできなかつた。

従つて、アルコールを含有する系、例えばトニツク、ローション、ヘアリキッド、オーデコロン等に Mept を安定に分散せしめた抗菌剤分散液の開発が望まれていた。

〔問題点を解決するための手段〕

斯かる実情において、本発明者は更に研究を行つた結果、(メタ)アクリル酸/スチレンスルホン酸共重合体塩と特定の保護コロイド形成物質を用いれば、微粒子化 Mept をアルコール含有系に安定に分散できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

(A) 粒径 0.2 μ 以下の粒子が 50 重量%以上である微粒子化 2-メルカプトビリジン-N-オキシド・多価金属塩、

(B) (メタ)アクリル酸/スチレンスルホン酸共重合体塩、

(7)

M としては、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、カドミウム、スズ、ジルコニウム等を挙げることができるが、就中 2-メルカプトビリジン-N-オキシドの亜鉛塩が好ましい。

本発明において使用される Mept の微粒子は、その粒度分布が粒径 0.2 μ 以下のものが 50% 以上のものであるが、更に粒径 0.5 ~ 1.0 μ のものが 15% 以下、1.0 μ 以上のものが 2% 以下のものが特に好ましい。かかる粒度分布を有する微粒子化 Mept は、例えば次のいずれかの方法により製造される。

(1) Mept を粒径 0.5 μm 以下の剛体メディア、例えばガラスと共に Mept を攪拌し、メディアの剪断力でこれを微粒子化する方法 (特願昭 58-122845 号)。

(2) 2-メルカプトビリジン-N-オキシドの一価水溶性塩と水溶性多価金属塩とを分子中に塩基性窒素を有する水溶性化合物の存在下 pH 3 ~ 7 で反応させる方法、あるいはこの反応を更に水溶性水酸基含有化合物の共存下、0℃以下

(9)

(C) 水溶性非イオン性セルロースエーテル、ポリオキシアルキレン硬化ひまし油及び(メタ)アクリル酸エステル/(メタ)アクリル酸共重合体又はその塩より選ばれる保護コロイド形成物質の 1 種又は 2 種以上、

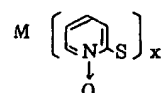
並びに

(D) 水及びアルコール、

を含有することを特徴とする抗菌剤分散液を提供するものである。

更に本発明は、上記成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) を配合した抗菌性毛髪処理剤を提供するものである。

本発明の (A) 成分である 2-メルカプトビリジン-N-オキシドの多価金属塩は次の一般式で表わされる。



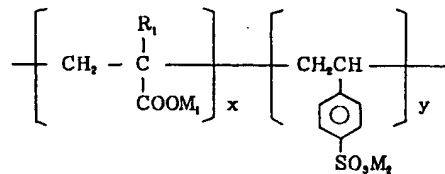
(式中、M は多価金属原子を、x は M の原子価を示す)

(8)

の温度条件下で反応させる方法 (特願昭 58-122846 号)。

(3) Mept の分散液を平均分子量 1 万 ~ 100 万の(メタ)アクリル酸/スチレンスルホン酸共重合体塩の存在下に、粒径 0.2 μm 以下の剛体メディアと共に攪拌する方法 (特願昭 59-82690 号)。

(B) 成分の(メタ)アクリル酸/スチレンスルホン酸共重合体塩としては次の一般式 (I)



(I)

(式中、R₁ は H 又は CH₃ を、M₁ 及び M₂ は対イオンを示し、x 及び y は x/y が 1/10 ~ 10/1、好ましくは 1/3 ~ 7/1 で、平均分子量が 1 万 ~ 100 万、好ましくは 10 万 ~ 70 万になる数を示す) で表わされるものが好ましい。

(10)

対イオンとしては、例えばナトリウム、カリウム、アンモニウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリーソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパン-1, 3-ジオール等が挙げられる。この共重合体塩 (I) の M_1 及び M_2 は全て塩を形成している必要はなく、その性能が阻害されない程度において未中和部分が残つていても差し支えない。

また、(C) 成分としては次のものが挙げられる。

① 水溶性非イオン性セルロースエーテル：

例えばメチル、エチル等のアルキルセルロース；ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピルセルロース等のヒドロキシアルキルセルロース；メチルヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース等の混合エーテルセルロース等が挙げられる。そして、これらの中から、分散媒のアルコール含量に応じて、その分散媒に溶解し得る重合度、アルキル化度、

(11)

及び (C) 成分を使用することによつて 90 % の高濃度のアルコール水溶液でも微粒子化 Mept を安定に分散させることができるので、そのアルコール濃度は広範囲において選択することができる。

本発明の抗菌剤分散液は、(A) 成分を全組成中 0.0015 ~ 60 重量 % (以下単に % と表示する)、好ましくは 0.1 ~ 50 %、(B) 成分を (A) 成分の 1/1000 ~ 1/5、好ましくは 1/20 ~ 1/5、(C) 成分は (A) 成分の 1/1000 以上、好ましくは 1/10 ~ 500 倍になるように配合し、残余を水及びアルコールとするのが好ましい。尚ここにおいて、(B) 成分は上記量を超えて配合することもできるが、あまり多くなると皮膚及び毛髪に対する使用感が悪くなる。

本発明の抗菌剤分散液は、微粒子化 Mept [(A) 成分] を (B) 成分を用いて適当量の水中に懸濁させ、この懸濁液と (C) 成分をアルコール水溶液に添加し、(C) 成分が完全に溶けるまで攪拌する方法によつて調製することができるが、有利には、(C) 成分を適当量の水に溶解し、

(13)

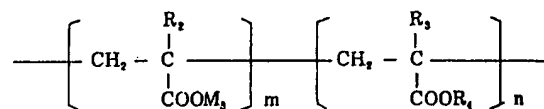
エーテル化度のものを選択して使用する。

② ポリオキシアルキレン硬化ひまし油：

例えば、平均 3 ~ 200 モルのエチレンオキシドを付加したものが好ましい。

③ (メタ)アクリル酸エステル/(メタ)アクリル酸共重合体又はその塩：

例えば次の一般式 (II)



(II)

(式中、 R_2 及び R_3 は H 又は CH_3 を、 R_4 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を、 M_2 は対イオンを示し、 m 及び n は、 m/n が 1/9 ~ 5/5、好ましくは 2/8 ~ 4/6 で、平均分子量が 5 万 ~ 120 万になる数を示す)

で表わされるものが挙げられる。対イオン M_2 としては M_1 と同様のものが使用される。

更にまた、(D) 成分のアルコール水溶液は、(B)

(12)

この溶液を上記微粒子化 Mept と (B) 成分の懸濁液と充分に混和し、この混和溶液にアルコールを添加して調製するのが好ましい。

上記微粒子化 Mept の懸濁液は、予め微粒子化した Mept を (B) 成分の水溶液に添加攪拌する方法によつて調製されるが、前述の特願昭 59-82690 号の方法に従つて、Mept の分散液を (B) 成分の存在下に、粒径 0.2 μm 以下の剛体メデアと共に攪拌して得られる微粒子化 Mept 懸濁液を使用することもできる。

このようにして得られる抗菌剤分散液は、皮膚あるいは毛髪用抗菌剤組成物に一般に配合されるカチオン界面活性剤、カチオン化セルロース誘導体、プロピレングリコール、グリセリン、高級アルコール、有機酸、グリセリンもしくはエチレングリコールエーテル類、カルボン酸エステル類、香料、色素、紫外線吸収剤、酸化防止剤、各種薬効剤等とも極めて良好な相和性を有するので、アルコールを含むトニック、ローション、ヘアリキッド、オーデコロン等の毛髪又は皮膚化粧料に

(14)

Mept を安定に配合することができる。特に毛髪化粧料に Mept を配合した抗菌性毛髪処理剤は顕著な効果を示す。かかる抗菌性毛髪処理剤は、例えば毛髪処理基剤中に上記抗菌剤分散液を攪拌下添加する方法、あるいは上記抗菌剤分散液を調製する段階で毛髪処理基剤を添加配合する方法によつて調製される。この抗菌性毛髪処理剤は (A) 成分が 0.01 ~ 10 %、特に 0.05 ~ 5 % になるようにするのが好ましい。

〔作用〕

本発明における (B) 及び (C) 成分の作用機序は必ずしも明らかでないが、(B) 成分によつてアルコール含有水溶液に懸濁された微粒子化 Mept の表面に (C) 成分による保護コロイドが形成され、その凝集が防止されているものと考えられる。

〔発明の効果〕

従来、Mept を水溶液中に安定に配合するためには、高粘度にしたり、特殊なポリマーや粘度増物等の配合を余儀なくされていたため製品の性能面で満足なものが得られなかつたと共に、アルコ

ールを含有する系には Mept を安定に配合することができなかつた。

本発明は、微粒子化 Mept と成分 (B) 及び (C) を組合せることによつて、アルコール含有系に Mept を安定に配合することに成功し、これにより Mept の優れた殺菌力を化粧料、医薬用品、農薬、工業薬品等の広い分野において利用可能にしたもので、極めて有用な発明である。

〔実施例〕

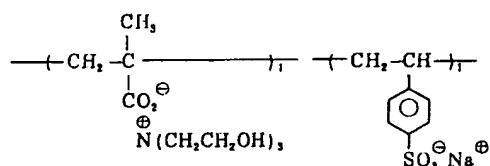
次に実施例及び比較例を挙げて本発明を説明する。

尚実施例における Zpt の粒度分布は遠心式自動粒度分布測定装置 CAPA-500 (株式会社堀場製作所製) にて測定した。なお、分散媒は水を用い、密度 1、粘度は 0.8 cps (30℃) とし、Zpt 粒子の密度は 1.7.8 とした。

実施例 1

(i) 市販されている Zpt 粉末 23 g、式

(15)



(上記式化合物の分子量は 68 万である)
で表わされる水溶性共重合体塩 4.5 g、水 63 g 及び 0.1 ~ 0.2 mm のガラスビーズ (メディア) 187 g を混合 (メディア / 分散液体積比 = 63 / 37) し、内容積 400 ml のサンドグラインダー (五十嵐機械製造) 内で、ディスクを 12 時間、周速 6 m / 秒で回転させる。サンドグラインダー内の温度は 20 ~ 25℃ である。さらに、これを加圧ろ過すると微粒子化 Zpt 懸濁液 40 g が得られる。また水 70 g で 2 回メディアを洗浄すると、Zpt の 98 % が回収できる。この微粒子化 Zpt の粒度分布は第 1 表のとおりであつた。

(17)

(16)

第 1 表

| 粒 径 (μ) | 分布 (重量%) | 累計 (重量%) |
|-------------|----------|----------|
| 0.90 < | 0.0 | 0.0 |
| 0.90 - 0.84 | 0.0 | 0.0 |
| 0.84 - 0.78 | 0.0 | 0.0 |
| 0.78 - 0.72 | 0.0 | 0.0 |
| 0.72 - 0.66 | 0.0 | 0.0 |
| 0.66 - 0.60 | 0.0 | 0.0 |
| 0.60 - 0.54 | 0.8 | 0.8 |
| 0.54 - 0.48 | 0.0 | 0.8 |
| 0.48 - 0.42 | 1.0 | 1.8 |
| 0.42 - 0.36 | 0.1 | 1.9 |
| 0.36 - 0.30 | 1.4 | 3.3 |
| 0.30 - 0.24 | 4.2 | 7.5 |
| 0.24 - 0.18 | 3.0 | 10.5 |
| 0.18 - 0.12 | 7.4 | 17.9 |
| 0.12 - 0.06 | 20.2 | 38.2 |
| 0.06 - 0.00 | 61.8 | 100 |
| 平均粒径 | 0.05 μ | |

(18)

(ii) 上で得た微粒子化 Zpt 懸濁液 (Zpt 含量 14.3%) 0.70 g を、予めヒドロキシエチルセルロース (平均重合度 143、平均分子量 36,200、エーテル化度約 2.0) 0.05 g、0.01 g 又は 0.20 g を水 24.9 g に攪拌下溶解したものに攪拌下加えた。これにエタノール 75 g を加えてよく攪拌し、75% エタノール水溶液の Zpt 分散液 (Zpt 濃度 0.1%) を得た。これらの分散液の粘度は何れも 2.5 cps (30℃) 以下であり、室温で 3 ヶ月以上、40℃で 20 日以上安定であつた。

実施例 2

実施例 1 の(ii)において、エタノール 75 g の代りに、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム (最終濃度が 0.1% になる量) を溶解させたエタノール 75 g を加えてよく攪拌し、Zpt 分散液を得た。これらの分散液の粘度は何れも 2.5 cps (30℃) 以下であり、室温で 3 ヶ月以上、40℃で 20 日以上安定であつた。

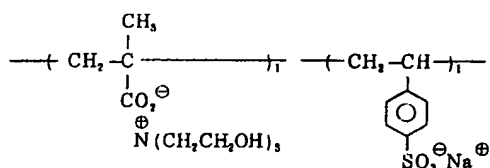
実施例 3

(19)

上安定であつた。

実施例 5

(i) 市販されている Zpt 粉末 2.3 g、式



(上記式化合物の分子量は 23 万である)

で表わされる水溶性共重合体塩 4.5 g、水 63 g 及び 0.1 ~ 0.2 mm のガラスビーズ (メディア) 187 g を混合 (メディア/分散液体積比=63/37) し、内容積 400 ml のサンドグラインダー (五十嵐機械製造) 内で、ディスクを 5 時間、周速 6 m/秒で回転させる。サンドグラインダー内の温度は 20 ~ 25℃である。さらに、これを加圧ろ過すると微粒子化 Zpt 懸濁液 40 g が得られる。また水 70 g で 2 回メディアを洗浄すると、第 2 表の粒度分布を有する微粒子化 Zpt 懸濁液 (Zpt 含量 15.0%) が得られる。

(21)

実施例 1 の(i)で得た微粒子化 Zpt 懸濁液 (Zpt 含量 14.3%) 0.70 g を、予めポリオキシエチレン硬化ひまし油 (平均エチレンオキシド付加モル数 60) が最終濃度として 0.5% 又は 1.0% になるように添加した 75% エタノール水溶液に攪拌下加え、Zpt 分散液を調製した。これらの分散液の粘度は何れも 2.5 cps (30℃) 以下であり、室温で 3 ヶ月以上、40℃で 20 日以上安定であつた。

実施例 4

実施例 1 の(i)で得た微粒子化 Zpt 懸濁液 (Zpt 含量 14.3%) 0.70 g を、予めアクリル酸エステル/アクリル酸塩共重合体 [アロンエマルジョン A S-7070 (東亜合成社製)] 0.10 g 又は 0.20 g (何れも純分として) を水 24.9 g に攪拌下添加して溶解させたものに攪拌下加え、更にこれに攪拌下エタノール 75 g を加えて、75% エタノール水溶液の Zpt 分散液を調製した。これらの分散液の濃度は何れも 2.5 cps (30℃) 以下であり、室温で 3 ヶ月以上、40℃で 20 日以下

(20)

第 2 表

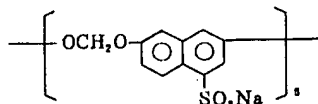
| 粒 径 (μ) | 分布 (重量%) | 累計 (重量%) |
|-----------|----------|----------|
| 0.90 < | 0.0 | 0.0 |
| 0.90-0.84 | 2.5 | 2.5 |
| 0.84-0.78 | 0.4 | 2.8 |
| 0.78-0.72 | 1.0 | 3.8 |
| 0.72-0.66 | 1.6 | 5.4 |
| 0.66-0.60 | 2.1 | 7.5 |
| 0.60-0.54 | 1.1 | 8.6 |
| 0.54-0.48 | 1.6 | 10.2 |
| 0.48-0.42 | 2.3 | 12.5 |
| 0.42-0.36 | 3.7 | 16.1 |
| 0.36-0.30 | 3.4 | 19.6 |
| 0.30-0.24 | 5.7 | 25.3 |
| 0.24-0.18 | 8.5 | 33.8 |
| 0.18-0.12 | 16.0 | 49.9 |
| 0.12-0.06 | 33.5 | 83.4 |
| 0.06-0.00 | 16.6 | 100.0 |
| 平均粒径 | 0.12 μ | |

(22)

(II) 上で得た微粒子化 Zpt 懸濁液を、Zpt の最終濃度が 0.1 % になるように、実施例 1 ~ 4 に準じて、(C) 成分としてヒドロキシエチルセルロース、ポリオキシエチレン硬化ひまし油又はアクリル酸エステル/アクリル酸塩共重合体（これらの対 Zpt 比は実施例 1 ~ 4 と同じ）を使用して、15 % 又は 75 % エタノール含有 Zpt 分散液を得た。これらは室温で 3 ヶ月以上、40 °C で 20 日以上安定であつた。

比較例 1

(I) Zpt 50 % 及び次式の共重合体 1.2 %



を含む市販の Zpt 分散液 90 g 及び 0.1 ~ 0.2 mm のガラスビーズ（メディア）187 g を混合（メディア/分散液体積比 = 63/37）し、内容積 400 ml のサンドグラインダー（五十嵐機械製造社製）内で、ディスクを 5 時間、周速 6 m/秒で回転させる。これを加圧ろ過すると

(23)

微粒子化 Zpt 懸濁液 37 g が得られる。この微粒子化 Zpt の粒度は第 3 表に示す如くであり、0.1 μ 以下の粒径を有する粒子が 50 % 未満であつた。

第 3 表

| 粒 径(μ) | 分布(重量%) |
|-----------|---------|
| 1.0 以上 | 0.0 |
| 1.0 ~ 0.9 | 0.0 |
| 0.9 ~ 0.8 | 0.6 |
| 0.8 ~ 0.7 | 0.1 |
| 0.7 ~ 0.6 | 0.3 |
| 0.6 ~ 0.5 | 0.4 |
| 0.5 ~ 0.4 | 3.1 |
| 0.4 ~ 0.3 | 1.7 |
| 0.3 ~ 0.2 | 10.1 |
| 0.2 ~ 0.1 | 29.1 |
| 0.1 ~ 0 | 54.6 |
| 平均粒径 | 0.1 μ |

(24)

(II) 上で得た Zpt 懸濁液を用いて、実施例 1 (II)、3 又は 4 と同様にして、(C) 成分としてヒドロキシエチルセルロース、ポリオキシエチレン硬化ひまし油又はアクリル酸エステル/アクリル酸塩共重合体（これらの対 Zpt 比は当該実施例と同じ）を使用して、75 % エタノール含有 Zpt 分散液（Zpt 含量 0.1 %）を得た。これらのものは何れも室温で 1 ヶ月以内、40 °C で 20 日以内に凝集沈降を生じた。

比較例 2

実施例 1 の (I) 及び比較例 1 の (I) で得た微粒子化 Zpt 懸濁液を Zpt が 0.1 % 又は 1 % になるように、エタノール水溶液に攪拌下添加した。Zpt 濃度 0.1 % と 1 % の何れも同じ結果が得られた。その結果は第 4 表のとおりであり、エタノール含量 15 % 以上の場合凝集沈降を生じた。

以下余白

(25)

第 4 表

| エタノール濃度(%) | 比較例 1 の (I) の微粒子化 Zpt 懸濁液 | | | 実施例 1 の (I) の微粒子化 Zpt 懸濁液 | | |
|------------|---------------------------|-----------|---------------|---------------------------|-----------|---------------|
| | 調製直後 | 室温で 20 日後 | 40 °C で 20 日後 | 調製直後 | 室温で 20 日後 | 40 °C で 20 日後 |
| 0 | ○ | ○~△ | ○~△ | ○ | ○~△ | ○~△ |
| 15 | × | × | × | ○~△ | × | × |
| 30 | × | × | × | × | × | × |
| 45 | × | × | × | × | × | × |
| 60 | × | × | × | × | × | × |
| 75 | × | × | × | × | × | × |

(注) ○沈降しない △やや沈降する ×凝集沈降する

比較例 3

実施例 1 の (I) 及び比較例 1 の (I) で得た微粒子化 Zpt 懸濁液に、塩化ステアリルトリメチルアンモニウムを最終濃度が 0.1 % になるように溶解させたエタノール水溶液を攪拌下添加した。尚微粒子化 Zpt 懸濁液は Zpt の最終濃度が 0.1 % 又は 1 % になる量加えたが、結果は両者同一であつた。そ

(26)

の結果を第5表に示す。

第 5 表

| エタノール 濃度 (%) | 比較例1の(i)の微粒子化 Zpt懸濁液 | | | 実施例1の(i)の微粒子化 Zpt懸濁液 | | |
|-----------------|-------------------------|-----------------|------------------|-------------------------|-----------------|------------------|
| | 調製直後 | 室温で 20日 後 | 40℃ で20 日後 | 調製直後 | 室温で 20日 後 | 40℃ で20 日後 |
| 0 | ○ | ○~△ | △~× | ○ | ○~△ | ○~△ |
| 15 | × | × | × | × | × | × |
| 30 | × | × | × | × | × | × |
| 45 | × | × | × | × | × | × |
| 60 | × | × | × | × | × | × |
| 75 | × | × | × | × | × | × |

(注) ○、△、×は第3表と同じ

実施例6 ヘアートニツク

- ① 微粒子化Zpt〔実施例1
の(i)で得たもの〕 0.1 %
- ② ヒドロキシエチルセルローズ
(平均分子量36,200) 0.05
- ③ エタノール 75
- ④ 香 料 0.5

(27)

⑤ 水

残 量

②を⑤に添加し攪拌して溶解させる。これに
①を攪拌下加えて懸濁させる。この懸濁液に、
④を溶かした③を攪拌下加えてヘアートニツク
を得る。このものの粘度は2.5 cps (30℃)
以下であり、室温で3ヶ月以上、40℃で20
日以上安定であつた。

以 上

出願人 花王石鹼株式会社

代理人 弁理士 有 賀 三 幸

弁理士 高 野 登志雄

弁理士 小 野 信 夫

(28)